

**А. В. Лаптев\***, **А. Н. Мысливченко**, **А. И. Толочин**,  
**М. В. Карпец**, **Л. Н. Кузьменко**, **Т. А. Силинская**

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
НАН Украины, г. Киев, Украина

\*avlaptev@ipms.kiev.ua; laptievav@gmail.com

## **Особенности взаимодействия и фазообразования в системе WC–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–C при нагреве в вакууме и аргоне**

*Изучены особенности взаимодействия и фазообразования в карбидо-оксидной смеси WC–33,5 % (по массе) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также в системе WC–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–C при нагреве в вакууме и аргоне. Для добавления в карбидо-оксидную смесь свободного углерода использовали высокодисперсную сажу K354 и сахарозу, которая при нагреве распадалась до высокочистого углерода. Установлено, что при отсутствии свободного углерода в карбидо-оксидной системе проходит активное взаимодействие между углеродом карбида вольфрама и кислородом оксида железа, проявляющееся в потере массы образцов. В результате образуются фаза интерметаллида Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub>, фаза со структурой типа FeWO<sub>4</sub> и W. Добавление свободного углерода позволяет сохранить частично или полностью карбид вольфрама и восстановить железо из оксида. При недостатке свободного углерода с кислородом начинает взаимодействовать некоторая часть углерода карбида вольфрама и в системе образуется сложный карбид Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, при избытке углерода сохраняется карбид вольфрама и образуется ОЦК-железо. Процесс нагрева в вакууме отличается от процесса нагрева в аргоне по двум признакам: на удаление одного и того же количества кислорода расходуется больше углерода, чем при нагреве в аргоне; снижается температура активного взаимодействия углерода с кислородом. Наибольшее (на 300 °C) снижение температуры наблюдается при использовании сахарозы как источника свободного углерода.*

**Ключевые слова:** карбид вольфрама, оксид железа, сажа, сахароза, потеря массы.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Наиболее распространенными инструментальными материалами являются твердые сплавы на основе карбида вольфрама и кобальта. Эти сплавы существуют почти 100 лет (с 1923 г.), и до настоящего времени им не найдено полноценной замены. В связи с относительной дефицитностью и дороговизной кобальта постоянно прилагали усилия по его полной или частичной замене. Повышенный интерес всегда был проявлен к таким металлам, как железо и никель, однако неоднократные попытки использования никеля и железа вместо кобальта приводили к получению сплавов с более низкой прочностью при изгибе и при сжатии [1–3]. Наименее подходящим для замены кобальта оказалось чистое железо. Исследования твердых сплавов с железной связкой показали, что использование чистого желе-

за со стехиометрическим карбидом вольфрама приводит при спекании к образованию трехфазной структуры, состоящей из карбида вольфрама, сложного карбида  $Fe_3W_3C$  и ОЦК-железа. Такая структура характеризуется повышенной хрупкостью и низкой прочностью из-за наличия хрупкого карбида  $Me_6C$ . Прочность на изгиб такого сплава составляет 40–60 % от прочности твердых сплавов WC–Co. Для предотвращения образования двойного карбида  $Me_6C$  в порошковую смесь WC–Fe необходимо вводить в определенном количестве избыточный углерод. По данным [4, 5] в твердом сплаве WC–25Fe<sup>1</sup> сложный карбид и свободный углерод отсутствуют, если в порошковую смесь добавить свободный углерод в количестве 1,4–3,0 % относительно железа. Это достаточно большое количество углерода, из-за которого температура тройной эвтектики весьма низкая – 1143 °C [2]. При наличии в твердом сплаве WC–Fe двухфазной структуры, прочность значительно повышается и при одинаковой твердости со сплавами WC–Co превосходит прочность последних, как показано в [4], в которой, пожалуй, единственной работе, показано, что сплавы с чистой железной связкой могут иметь более высокую прочность, чем сплавы с кобальтовой связкой. Из данных [6] следует, что прочность при изгибе и твердость по Виккерсу HV10 для сплавов с 20 % связки равны соответственно: 2190 МПа и 910 для сплава WC–Fe, 2600 МПа и 820 для сплава WC–Ni и 3380 МПа и 1000 для сплава WC–Co. Таким образом, чистое железо не может быть использовано для замены кобальта в твердых сплавах. Поэтому большее внимание было уделено исследованиям структуры и свойств карбидо-вольфрамовых твердых сплавов с железо-никелевой связкой, а также со связкой на основе железа, никеля и кобальта [7–13]. Кроме того, интерес для исследования представляет железная связка, легированная марганцем [14, 15].

Наряду с твердыми сплавами, у которых карбидная фаза составляет 70–90 % (по объему), заслуживает внимания и такой класс материалов, как металл-матричные композиты с объемным содержанием карбидных частиц 50 % и менее. Такие материалы с матрицей на основе железа могут обладать большей твердостью, чем быстрорежущие стали, и большей вязкостью, чем твердые сплавы. Следовательно, эти инструментальные материалы могут занять достойное место или заполнить имеющийся пробел между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами [16]. Кроме того, такие композиты могут быть использованы как материалы с высокой износостойкостью [17, 18]. Важно при этом отметить, что в последнее время достаточно активно проводятся исследования по получению железо-матричных композитов с частицами карбида вольфрама, синтезированными из матрицы в процессе нагрева (*in situ*) [19–21], хотя продолжается поиск и разработка методов по введению в матрицу готовых карбидных частиц [22–24].

В то же время интерес вызывает углеродистое железо, как матрица для прочных и износостойких композитов, а также как связка для частиц карбида вольфрама. Необходимо также иметь в виду и то обстоятельство, что нетрадиционные или новые методы получения твердых сплавов, позволяющие снижать температуру уплотнения порошков, например электроразрядное спекание [20, 21, 25], микроволновое спекание [26, 27], ударное спекание [28, 29], могут создать условия для эффективного использования железной или железоуглеродистой связки. Использование железоуглеродистой связки может быть особенно эффективным при создании ударостойких инструментов,

---

<sup>1</sup> Здесь и далее состав сплавов и смесей приведен в % (по массе).

предназначенных для обработки материалов давлением, т. е. твердых сплавов с высоким содержанием связки или же металло-матричных композитов с высоким содержанием карбидной фазы. Большое значение в этом случае приобретает мелкозернистая структура, которая обеспечивает не только повышение твердости, но и повышение предела текучести и прочности инструментальных изделий [30]. Как правило, мелкозернистая структура в готовом продукте обеспечивается за счет использования мелкозернистых порошков. Но мелкозернистые порошки железа достаточно активно окисляются и при контакте в процессе нагрева с порошком карбида вольфрама могут с ним взаимодействовать и, следовательно, его разрушать. Поэтому важно изучить процесс взаимодействия карбида вольфрама с оксидом железа при нагреве порошков в разных средах. Кроме того, необходимо знать влияние свободного углерода на степень взаимодействия карбидной и оксидной фаз. В связи с этим, целью данной работы было исследование процесса взаимодействия и фазообразования в порошковых системах WC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и WC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C при нагреве их в вакууме и в аргоне, а также при использовании свободного углерода в виде высокодисперсной сажи и в виде углерода, образованного в результате термодеструкции сахарозы.

### МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для подготовки карбидо-оксидной смеси WC-33,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были использованы среднезернистый порошок карбида вольфрама ( $D_{WC} = 2-5$  мкм), произведенный на ПО “Куйбышевбурмаш”, а также стандартный порошок оксида железа, изготовленный на Донецком заводе химреактивов. Порошок оксида железа с классификацией ЧДА (чистый для анализа) имел удельную поверхность 11,8 м<sup>2</sup>/г, что соответствует среднему размеру частиц оксида ~ 100 нм. Общее количество оксида в карбидо-оксидной смеси составляет 33,5 %. Такой состав смеси после восстановления железа из оксида должен соответствовать составу карбидо-металлической смеси с содержанием металлической фазы 26 %. Подготовку смеси проводили механическим смешением и размолотом порошков карбида вольфрама и оксида железа в планетарной мельнице с нержавеющей барабанами, заполненными твердосплавными шарами. Процесс смешения и размолотился 10 мин в среде спирта при соотношении масс шары : смесь как 6:1. После размолотия карбидо-оксидную смесь высушивали и протирали через сито. Для проведения исследований по взаимодействию и фазообразованию исходная карбидо-оксидная смесь без добавок, а также с добавками сажи и сахарозы (в твердом состоянии) была спрессована в брикеты, которые нагревали при ступенчатом подъеме температуры в вакууме, а также в аргоне. На каждой ступени подъема температуры проводили измерение массы образцов с целью определения потери массы в зависимости от температуры образцов. После завершения термообработки проводили рентгенофазовый анализ образцов, а также определяли в них количество углерода и кислорода. Рентгенографические исследования проводили в монохроматическом CuK $\alpha$ -излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1. Дифрактограммы снимали методом пошагового сканирования с экспозицией в точке 3 с. Обработку экспериментальных результатов выполняли с помощью программы для полнопрофильного анализа рентгеновских спектров от смеси поликристаллических фазовых составляющих Powdercell 2.4 [31]. Для описания профиля дифракционных линий использовали псевдо-Войт функцию, являющуюся линейной комбинацией функций Гаусса и Лоренца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Взаимодействие в карбидо-оксидной системе $WC-33,5Fe_2O_3$ при нагреве в вакууме и аргоне

Исходная смесь порошков карбида вольфрама и оксида железа массой 10 г была спрессована под давлением 120 МПа в таблетки диаметром 23 мм и высотой ~ 5 мм. Ступенчатый процесс нагрева таблеток позволял определять потерю массы образцов на каждой ступени. В случае нагрева образцов в вакууме проводили исследование влияния на потерю массы продолжительности изотермической выдержки, которая составляла 30, 60 и 120 мин. Результаты изменения дифференциальной и интегральной потери массы образцов в зависимости от температуры нагрева и длительности изотермической выдержки на каждой ступени представлены на рис. 1.

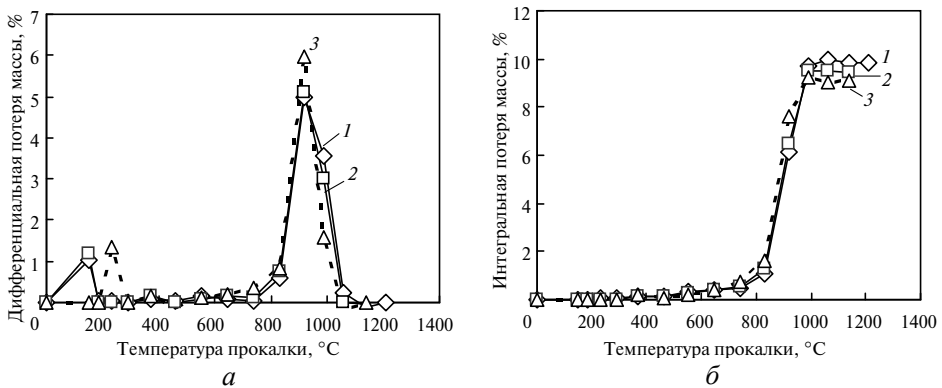


Рис. 1. Изменение дифференциальной (а) и интегральной (б) потери массы образцов из карбида вольфрама и оксида железа при их нагреве в широком диапазоне температур в вакууме и с различной изотермической выдержкой на каждой ступени подъема температуры: 30 (1), 60 (2), 120 (3) мин.

Как видно на рис. 1, проковка в вакууме карбид вольфрама с оксидом железа приводит к их взаимодействию и, в результате, к потере определенной массы образца. При этом интенсивная потери массы при низких (~ 150–250 °C) температурах связана с удалением адсорбированных на поверхности частиц порошка влаги и газов и поэтому она не связана с процессом взаимодействия карбидных и оксидных частиц. Процесс же активного взаимодействия характеризуется пиком потери массы при температуре 920 °C. Активное взаимодействие начинается при температуре в области 830 °C, а заканчивается при температуре ~ 990 °C независимо от продолжительности изотермической выдержки на ступенях подъема температуры. Максимальная величина потери массы составляет 9,95 % от исходной массы образца и соответствует длительности выдержки 30 мин, а минимальная потеря массы, равная 9,26 %, соответствует выдержке 120 мин. Причина незначительного снижения общей потери массы с увеличением длительности изотермической выдержки на данном этапе исследований не изучена. Поэтому дальнейшие исследования, касающиеся изучения влияния среды проковки на величину потери массы или на степень взаимодействия карбида с оксидом, были проведены при изотермической выдержке 60 мин. Результаты изменения дифференциальной и интегральной потери массы образцов в зависимости от температуры и среды термообработки представлены на рис. 2.

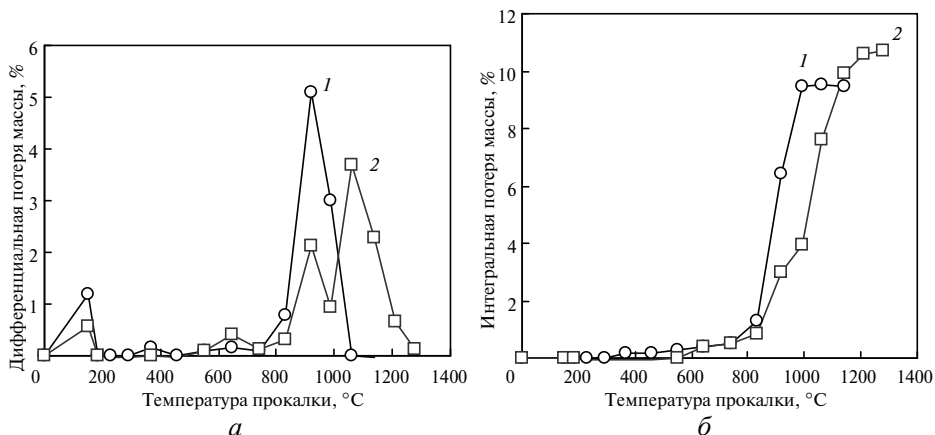


Рис. 2. Изменение дифференциальной (*а*) и интегральной (*б*) потери массы образцов из карбида вольфрама и оксида железа при их нагреве в широком диапазоне температур в вакууме (1) и аргоне (2) при изотермической выдержке 60 мин.

Исходя из полученных результатов (см. рис. 2), следует отметить, что существует принципиальное различие во взаимодействии между карбидом и оксидом при нагреве в вакууме и аргоне. Наблюдается несколько этапов или температурных интервалов активного взаимодействия компонентов и соответственно потери массы образцов. При этом нагрев образцов в вакууме сопровождается одним пиком активного взаимодействия (потерей массы) в области температуры 920 °С, а нагрев в аргоне – двумя пиками в области температур 920 и 1060 °С (см. рис. 2, *а*). Завершается процесс взаимодействия при температуре 990 °С в случае нагрева в вакууме и практически при 1210 °С при нагреве в аргоне. Различие процессов взаимодействия карбида вольфрама с оксидом железа при термообработке в вакууме и аргоне отразилось также и на величине общей потери массы (см. рис. 2, *б*). Максимальная величина потери массы при нагреве в вакууме составляет 9,5 % от массы образца, а при нагреве в аргоне – 10,7 %. Более высокая потеря массы образцов в случае их термообработки в аргоне связана, вероятно, с различным характером взаимодействия углерода карбида вольфрама с кислородом оксида железа, а именно с различным массовым соотношением газов CO и CO<sub>2</sub>, образованных в результате химической реакции между углеродом и кислородом. Известно [32], что в вакууме более стабильным является газ CO, чем CO<sub>2</sub>, и поэтому при нагреве смеси в вакууме соотношение газов CO/CO<sub>2</sub> больше, чем при нагреве в аргоне. В результате этого при одном и том же количестве углерода в смеси порошков карбида и оксида и при условии, когда весь углерод карбида вольфрама реагирует с кислородом, термообработка смеси в вакууме приводит к меньшей потере кислорода, чем термообработка в аргоне. Косвенным подтверждением этого положения являются результаты химического анализа образцов (после их термообработки) на содержание кислорода и углерода (табл. 1).

Как видно из табл. 1, образцы, прокаленные в вакууме, имеют в остатке больше кислорода, чем образцы, прокаленные в аргоне. Данные табл. 1 также показывают, что весь углерод карбида вольфрама расходуется на взаимодействие с кислородом оксида. Результатом этого является стабилизация потери массы образцов при дальнейшем повышении температуры нагрева (см. рис. 2, *б*). Таким образом, нагрев смеси порошков карбида вольфрама и оксида железа

приводит к активному взаимодействию углерода карбида вольфрама с кислородом оксида железа и удалению продуктов взаимодействия. В связи с этим интерес вызывает фазовый состав оставшихся продуктов (рис. 3).

**Таблица 1. Содержание общего углерода и кислорода в исходной смеси порошков и после ее термообработки в вакууме и аргоне**

| Условия термообработки                       | Содержание, % (по массе) |           |
|--|--------------------------|-----------|
|  | углерода                 | кислорода |
| Исходная смесь порошков ( $WC-33,5Fe_2O_3$ ) | 4,2                      | 9,7*      |
| Вакуум, 1290 °С,                             | 0,01                     | 4,6       |
| Аргон, 1280 °С                               | 0,03                     | 4,2       |

\* Расчетное значение.

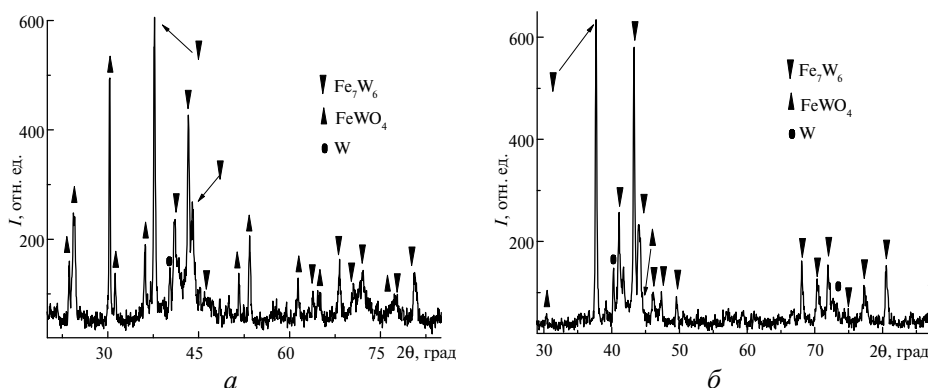


Рис. 3. Рентгенограмма смеси  $WC-33,5Fe_2O_3$  после ее термообработки в вакууме при температуре 1140 °С (а) и в аргоне при 1280 °С (б) в течение 60 мин.

В результате идентификации дифракционных линий было установлено, что в исходном образце после нагрева в вакууме (см. рис. 3, а) имеются три фазы: интерметаллид  $Fe_7W_6$  – 25,6 %, оксид со структурой типа  $FeWO_4$  – 73,6 % и  $W$  – 0,8 %. Поскольку в данном образце присутствует сложный оксид вместе с чистым вольфрамом и отсутствуют карбидные фазы, то весь углерод карбида вольфрама взаимодействует с кислородом оксида железа. Однако данное количество углерода является недостаточным для полного удаления кислорода из исходного оксида  $Fe_2O_3$ . В результате образуется сложный оксид типа  $FeWO_4$ . Подобный процесс фазообразования идет в данной смеси и во время ее нагрева в аргоне (см. рис. 3, б), с той лишь разницей, что образуется меньше оксида  $FeWO_4$  (12,3 %), но больше интерметаллида  $Fe_7W_6$  (85,6 %), и металлического вольфрама (2,1 %). Данный фазовый анализ подтверждает тот факт, что при нагреве карбидо-оксидной смеси в аргоне удаляется больше кислорода, чем при нагреве в вакууме, и поэтому наблюдается более высокое значение потери массы и меньшее количество сложного оксида.

#### **Взаимодействие в карбидо-оксидной системе $WC-33,5Fe_2O_3-8C$ при нагреве в вакууме и аргоне**

Выбранное количество свободного углерода, добавленного в смесь порошков, составляет 23,9 % по отношению к массе оксида железа в смеси. Это количество несколько превышает теоретическое значение (22,5 %), расчи-

танное при условии образования газа CO во время взаимодействия углерода с кислородом. Но некоторый избыток углерода может обеспечить полное восстановление железа из его оксида. Нагрев подготовленной смеси проводили ступенчато при изотермической выдержке на каждой ступени в течение 60 мин. Результаты взаимодействия (изменение потери массы образцов) в зависимости от температуры и среды термообработки показаны на рис. 4.

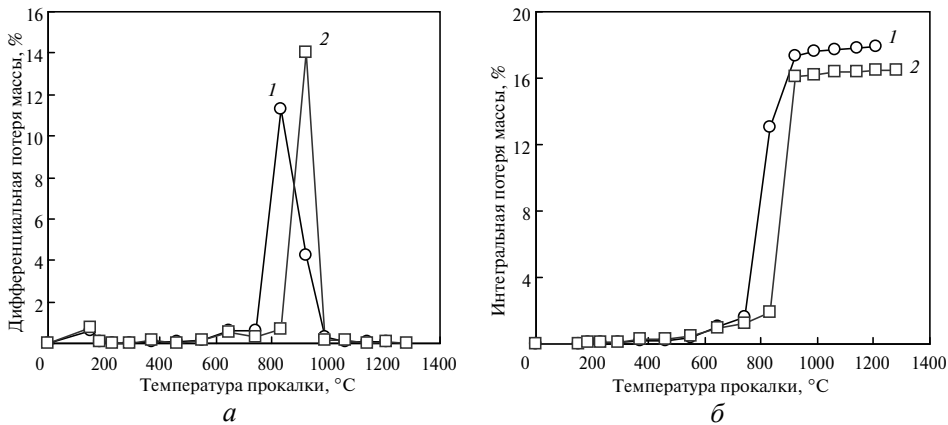


Рис. 4. Изменение дифференциальной (а) и интегральной (б) потери массы образцов из смеси порошков WC, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и свободного углерода (8 %) при нагреве в вакууме (1) и аргоне (2) с изотермической выдержкой 60 мин.

Из рис. 4 следует, что при нагреве карбидо-оксидной смеси со свободным углеродом наблюдается один пик активного взаимодействия независимо от среды термообработки. Изменение среды термообработки с вакуума на аргон приводит к небольшому увеличению температуры активного взаимодействия компонентов смеси с 830 до 920 °C. Кроме того, при нагреве в вакууме общая потеря массы составляет 17,9 %, а при нагреве в аргоне – 16,5 %. В данном случае наблюдается более высокая общая потеря массы образца при нагреве в вакууме, чем при нагреве в аргоне. Этот результат противоположен тому, что наблюдали при нагреве карбидо-оксидной смеси без свободного углерода, когда более высокая потеря массы имела место при нагреве в аргоне (см. рис. 2). Причина более высокой потери массы при нагреве в вакууме в этом случае, т. е. при наличии свободного углерода, та же, что и в случае отсутствия свободного углерода – образование большего количества газа CO по отношению к CO<sub>2</sub>. Однако здесь общая потеря массы зависит не от предельного количества углерода, содержащегося в карбиде вольфрама, а от предельного количества кислорода, содержащегося в оксиде железа. То есть для удаления одного и того же количества кислорода, содержащегося в порошковой смеси, потеря массы будет больше в том случае, когда образуется больше газа CO в соотношении газов CO/CO<sub>2</sub>. Химический анализ образцов после термообработки подтвердил большую потерю углерода при нагреве в вакууме, чем при нагреве в аргоне. Этот анализ показал, что при нагреве в вакууме количество общего углерода стало 3,1 %, а при нагреве в аргоне – 4,8 %. Теоретическое (рассчитанное) содержание общего углерода в образце при содержании металлической фазы на уровне 26 % должно быть 4,51 %. Следовательно, наличие в исходной смеси порошков свободного углерода в количестве 7,4 % (8 % от массы смеси WC и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) оказалось недостаточным для удаления всего кислорода из смеси при ее нагреве в вакууме, но привело к избытку углерода

в случае нагрева смеси в аргоне. В связи с этим образцы, термообработанные в вакууме и аргоне, должны иметь разный фазовый состав, так как при недостатке углерода в полученной карбидо-металлической смеси может существовать  $\eta$ -фаза, т. е. сложный карбид  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ . Проведенный рентгенофазовый анализ образцов (рис. 5), подтвердил предположение об образовании фазы сложного карбида. В образце, термообработанном в вакууме, кроме фазы  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  обнаружена также фаза цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Подобные фазы были обнаружены в [19, 21, 24] при исследовании взаимодействия карбида вольфрама и железа в процессе получения износостойких метало-матричных покрытий. Наличие указанных фаз в системе Fe–W–C подтверждено также и в [33]. Восстановленное углеродом железо получилось также с ожидаемой кристаллической структурой, т. е. с ОЦК-решеткой. Количество железа составляет 9,7 %, что меньше расчетного количества из-за участия железа в образовании сложного карбида и цементита. При нагреве же образца в аргоне с тем же количеством свободного углерода получилась карбидо-металлическая смесь порошков с фазами карбида вольфрама и ОЦК-железа. При этом количество железа соответствовало значению 25 %, что было очень близким к расчетному – 26 %. Однако количество углерода в этой смеси порошков на 0,3 % превышало расчетное.

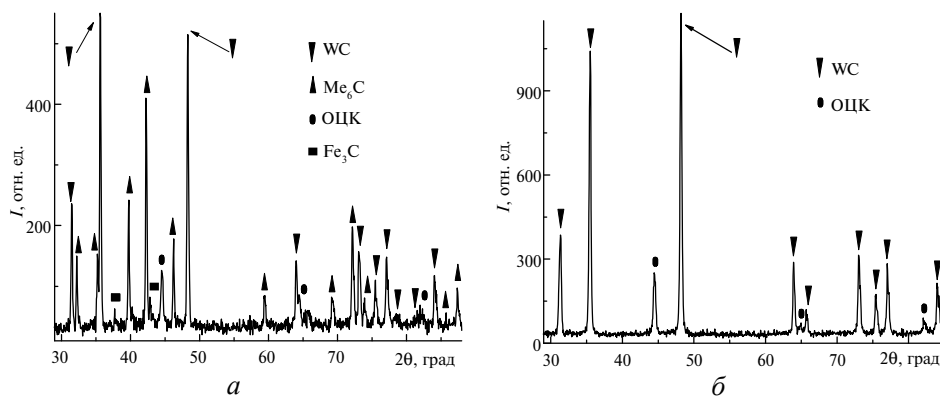


Рис. 5. Рентгенограмма смеси WC–33,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–8C после нагрева в вакууме при температуре 1210 °C (а) и в аргоне при 1280 °C (б) в течение 60 мин.

### Взаимодействие в карбидо-оксидной системе WC–33,5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–30 % сахарозы при нагреве в вакууме и аргоне

Кроме высокодисперсной сажи в качестве восстановителя интерес представляла сахароза C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> как источник углерода. Предварительные эксперименты по термодеструкции сахарозы показали, что при температуре 500 °C большая часть сахарозы улетучивается и остается чистый углерод в количестве 18–22 % от исходной массы сахарозы. Поэтому для получения свободного углерода в количества 6–8 % от массы карбидо-оксидной смеси количество добавленной сахарозы должно быть приблизительно 30 % от массы порошкового образца. Результаты термообработки смеси порошков WC (51,15 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25,77 %) и сахарозы C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (23,08 %) в вакууме и аргоне представлены на рис. 6, где показано изменение относительной потери массы образцов (в % от исходной массы сахарозы) от температуры нагрева образцов.



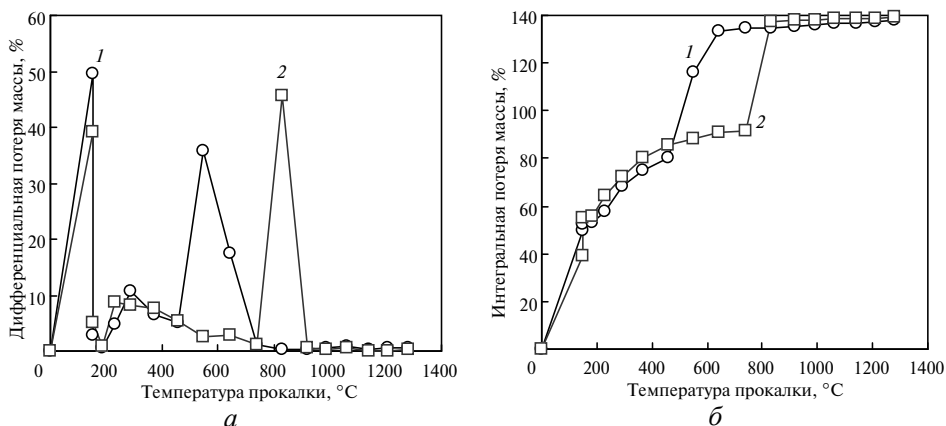


Рис. 6. Изменение дифференциальной (а) и интегральной (б) потери массы образцов, состоящих из карбида вольфрама, оксида железа и сахарозы, при ступенчатом подъеме температуры в вакууме (1) и в аргоне (2) с изотермической выдержкой 60 мин на каждой ступени; потеря массы образца отнесена к исходной массе сахарозы.

Из приведенных на рис. 6 данных видно, что при использовании сахарозы в качестве восстановителя железа наблюдается одно важное различие между нагревом в вакууме и аргоне. При проведении процесса термообработки в вакууме температура начала активного взаимодействия существенно ниже (на 300 °С) температуры активного взаимодействия в аргоне. В связи с этим важно было оценить степень удаления кислорода и количество оставшегося углерода в порошковой пробе после термообработки ее в разных средах. Результаты химического анализа на содержание углерода и кислорода показали, что при нагреве в вакууме до 1280 °С в образце остается 4,0 % углерода и 0,2 % кислорода, а при нагреве до такой же температуры в аргоне – 6,0 % углерода и 0,1 % кислорода. Следовательно, при нагреве в вакууме расходуется больше углерода на удаление кислорода в карбидо-оксидной смеси, чем при нагреве в аргоне. При этом введение в смесь 30 % сахарозы от массы карбидо-оксидной смеси оказалось недостаточным для удаления кислорода в случае термообработки в вакууме, но избыточным в случае термообработки смеси в аргоне. Напомним, что теоретическое содержание углерода в образце WC–26Fe составляет 4,51 %. Для уточнения фазового состава полученных образцов был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 7).

Рентгенофазовый анализ показал, что образец, термообработанный в вакууме и утративший часть углерода карбида вольфрама на взаимодействие с кислородом, имеет фазу сложного карбида  $Fe_3W_3C$  наряду с фазами WC и Fe-ОЦК. В то же время при нагреве такого же образца в аргоне образовался избыточный углерод, который удалось обнаружить на рентгенограмме.

На основе полученных результатов интерес представляла попытка получения плотных карбидо-металлических образцов из карбидо-оксидной смеси. При этом в качестве свободного углерода особый интерес вызывала сахароза. В связи с этим для подготовки новых образцов были подготовлены смеси порошков карбида вольфрама, оксида железа и сахарозы. Количество добавленной сахарозы было скорректировано и оно было различным для случаев термообработки в вакууме и аргоне. Опираясь на результаты химического анализа исследованных образцов, было рассчитано необходимое количество сахарозы для разных сред термообработки карбидо-оксидной смеси – 40 и 25 % от массы порошка карбида с оксидом для нагрева в вакууме и аргоне

соответственно. Всего было подготовлено три больших образца (исходная масса – 63 г) – два для нагрева в вакууме и один для нагрева в аргоне. Порошковые пробы были спрессованы в брикеты, которые нагревали как в вакууме (образцы 4185 и 4186), так и в аргоне (образец 4193) до температуры 1180 °С с контролем состояния брикета на промежуточных температурах. Затем полученные заготовки подвергали динамическому уплотнению в вакууме при температурах 1230 °С (для термообработанных в вакууме) и 1270 °С (для термообработанного в аргоне). Полученные образцы в виде дисков (диаметр – 25 мм, высота – 5 мм) были разрезаны на две половинки. Первые половинки были разрезаны на прямоугольные штабики для определения физических и механических свойств, а вторые половинки были подвергнуты кратковременному (20 мин) спеканию при 1400 °С с целью получения более плотных образцов и уточнения их физико-механических свойств. Результаты определения различных свойств образцов, термообработанных в вакууме и аргоне, а затем уплотненных и дополнительно спеченных, показаны в табл. 2.

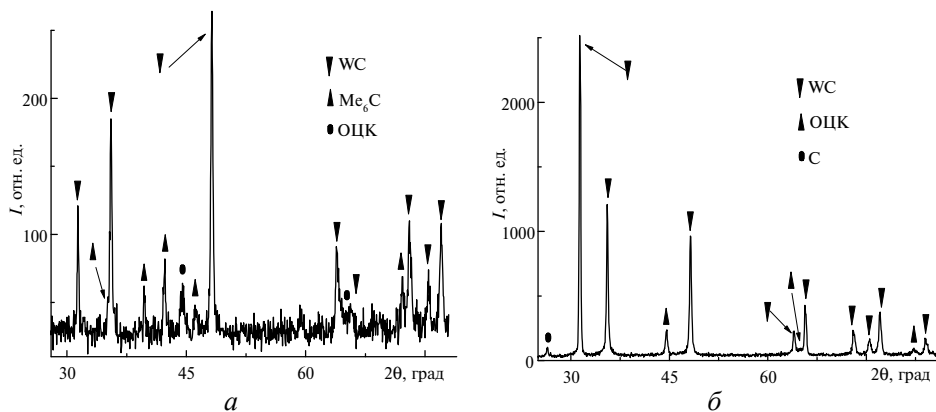


Рис. 7. Рентгенограмма порошковых образцов после нагрева в вакууме при температуре 1210 °С (а) и в аргоне при 1280 °С (б) в течение 60 мин смеси WC–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–сахароза.

**Таблица 2. Физико-механические свойства образцов WC–Fe, полученных в результате термообработки смеси WC–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–сахароза в вакууме и аргоне и последующего уплотнения**

| Образец  | Физико-механические свойства           |  |  |  |   |
|--|--|--|--|--|---|
|  | Плотность $\gamma$ , г/см <sup>3</sup> | Удельное электросопротивление $\rho$ , мКОм·см | Предел прочности при изгибе $R_{bm}$ , МПа | Предел прочности при сжатии $R_{cm}$ , МПа | Вязкость разрушения $K_{Ic}$ , МПа·м <sup>0,5</sup> |
| Динамическое уплотнение                            |  |  |  |  |   |
| 4185/1   | 10,70                                  | 29,04  | 705  | 1426                                       | 12,7  |
| 4186/1   | 10,72                                  | 31,71  | 642  | 1539                                       | 14,9  |
| 4193/1   | 11,70                                  | 25,23  | 601  | 2374                                       | 12,9  |
| Динамическое уплотнение + кратковременное спекание |  |  |  |  |   |
| 4185/2   | 10,68                                  | 26,8   | 812  | 1575                                       | 17,2  |
| 4186/2   | 10,69                                  | 28,8   | 756  | 1400                                       | 14,4  |
| 4193/2   | 11,5                                   | 23,8   | 1419                                       | 1925                                       | 17,6  |

Как видно из табл. 2, плотность экспериментальных образцов оказалась ниже теоретической плотности (аддитивная плотность сплава WC–26Fe – 12,44 г/см<sup>3</sup>). Дополнительное спекание образцов не привело к повышению плотности (см. табл. 2). Это означает, что причина низкой плотности не связана с наличием пористости. Поэтому низкий уровень плотности обусловлен, скорее всего, наличием избыточного углерода. Избыточный углерод также нежелателен в структуре твердых сплавов, поскольку он, как и поры, отрицательно влияет на механические свойства образцов, что и проявилось в действительности при испытании образцов (см. табл. 2). При этом количество избыточного углерода оказалось достаточно большим, поскольку и предел прочности при изгибе, и предел прочности при сжатии были значительно ниже прочности аналогичных твердых сплавов WC–Co. Значения трещиностойкости были близкими к уровню трещиностойкости традиционных твердых сплавов, что свидетельствует об удовлетворительном качестве той части образца, где нет дефектов в виде свободного углерода. О наличии таких дефектов можно судить по полированной поверхности испытанных образцов (рис. 8).

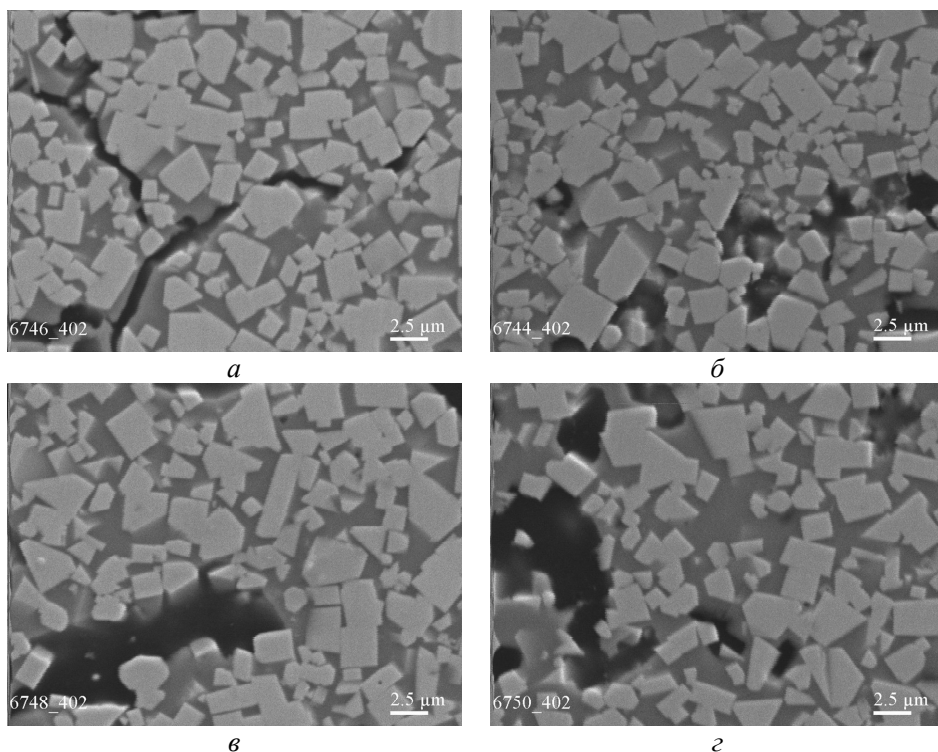


Рис. 8. Полированная поверхность образцов WC–26Fe, полученных из смеси порошков WC–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–сахароза при нагреве в вакууме (а) и аргоне (б) и уплотненных под действием удара; эти же образцы, дополнительно спеченные при 1400 °С в течение 20 мин (в и г соответственно).

Черные участки на полированной поверхности образцов являются местами расположения, по всей видимости, избыточного углерода. Других элементов структуры кроме частиц карбида вольфрама (светлая фаза), связки (серая фаза) и “пор” или свободного углерода на шлифах обнаружено не было.

Рентгенофазовый анализ спеченных образцов (рис. 9) показал, что образцы состоят из двух фаз – карбида вольфрама и железной связки с ОЦК-структурой в количестве 22–24 %, что несколько меньше от заданного содержания. Свободный углерод на полированной поверхности рентгеном не обнаружен, поскольку при подготовке шлифов свободный углерод может быть механически удален из мест своего расположения.

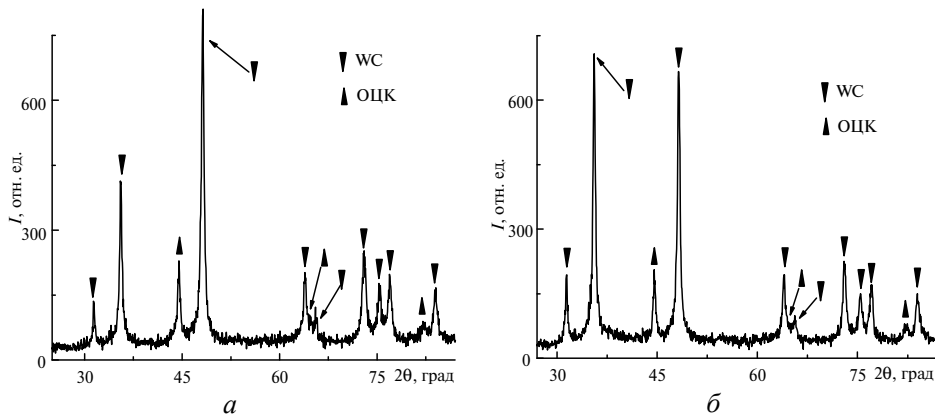


Рис. 9. Рентгенограммы образцов WC–26Fe, полученных из смеси порошков WC–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–сахароза при нагреве в вакууме (а) и аргоне (б) и уплотненных под действием удара.

Таким образом, при исследовании образцов твердого сплава системы WC–Fe, полученных из карбидо-оксидной смеси порошков с сахарозой, были выявлены особенности взаимодействия и фазообразования в зависимости от температуры и среды термообработки. Кроме того, установлено, что выбор оптимального количества сахарозы для восстановления железной связки из оксида железа нуждается в более детальном анализе. В настоящее время особенности и механизм термодеструкции сахарозы в различных условиях пока слабо изучены, что не дает возможности прогнозировать количество сахарозы как для процесса восстановления металлов из оксидов, так и для процесса карбидизации определенных металлов.

## ВЫВОДЫ

При нагреве в вакууме и аргоне смеси порошков карбида вольфрама и оксида железа происходит активное взаимодействие углерода карбида вольфрама с кислородом оксида. При этом нагрев образцов в вакууме сопровождается интенсивным взаимодействием (пик потери массы) в области температуры 920 °С. Нагрев в аргоне сопровождается двумя пиками активного взаимодействия в области температур 920 и 1060 °С. В результате образуются фаза интерметаллида Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub>, фаза со структурой типа FeWO<sub>4</sub> и W.

Добавление в карбидо-оксидную смесь свободного углерода в виде высокодисперсной сажи K354 изменяет процесс фазообразования. При нагреве в вакууме частично сохраняется исходная карбидная фаза WC и образуются фазы сложного карбида типа Me<sub>6</sub>C и цементита Fe<sub>3</sub>C. При нагреве в аргоне сохраняется фаза WC, а также образуется железо с ОЦК-решеткой.

Добавление в карбидо-оксидную смесь свободного углерода в виде сахарозы также изменяет процесс фазообразования. При нагреве в вакууме выбранное количество сахарозы является недостаточным для удаления всего кислорода, поэтому образуются фаза сложного карбида типа Me<sub>6</sub>C и метал-

лическая фаза с ОЦК-решеткой. При нагреве в аргоне такое же количество сахарозы приводит к появлению избыточного углерода, что обеспечивает сохранение карбидной фазы WC и образование фазы Fe с ОЦК-решеткой.

Проведение термообработки карбидо-оксидной смеси со свободным углеродом в вакууме снижает температуру активного взаимодействия углерода с кислородом по сравнению с термообработкой в аргоне. Наибольшее снижение (на  $\sim 300$  °C) температуры наблюдается в случае введения в карбидо-оксидную смесь сахарозы.

Выбор оптимального количества сахарозы на основе оценки содержания общего углерода в небольших образцах после их нагрева не является достаточным условием для получения двухфазной структуры в больших образцах, обеспечивающей высокие механические свойства.

*Вивчено особливості взаємодії та фазоутворення в карбідно-оксидній системі WC–33,5 % (за масою) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також в системі WC–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–C при нагріванні у вакуумі й аргоні. Для додавання в карбідно-оксидну суміш вільного вуглецю використовували високодисперсну сажу K354 і сахарозу, котра при нагріванні розпадалася до вуглецю. Встановлено, що при відсутності вільного вуглецю в карбідно-оксидній системі проходить активна взаємодія поміж вуглецем карбіду вольфраму і киснем оксиду заліза, що проявляється у втраті маси зразків. В результаті утворюються фаза інтерметаліда Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub>, фаза зі структурою типу FeWO<sub>4</sub> і W. Додавання вільного вуглецю дозволяє зберегти частково або повністю карбід вольфраму й відновити залізо з оксиду. При недостатці вільного вуглецю з киснем починає взаємодіяти деяка частина вуглецю карбіда вольфраму і в системі утворюється складний карбід Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C. У разі надлишку вуглецю зберігається карбід вольфраму і утворюється ОЦК-залізо. Процес нагрівання у вакуумі відрізняється від процесу нагрівання в аргоні за двома ознаками: на видалення однієї і тієї ж кількості кисню витрачається більше вуглецю, ніж при нагріванні в аргоні; знижується температура активної взаємодії вуглецю з киснем. Найбільше (на 300 °C) зниження температури спостерігається при використанні сахарози як джерела вільного вуглецю.*

**Ключові слова:** карбід вольфраму, оксид заліза, сажа, сахароза, втрата маси.

*Studying of features of interaction and phase formation in the WC–33.5 % wt. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mix and also WC–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–C system when heating in vacuum and in the environment of argon is carried out. When added the free carbon to the carbide-oxide mix used superfine soot K354 and sucrose which when heating broke down to high-clear carbon. It is established that in the absence of the free carbon in the carbide-oxide system there takes place the active interaction between tungsten carbide carbon and iron oxide oxygen of which is shown in loss of mass of specimens. The phase of an intermetallic Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub>, phase with structure of the FeWO<sub>4</sub> and W type are as a result formed. Addition of the free carbon allows to keep partially or completely tungsten carbide and to reduce iron from oxide. In case of a lack of the free carbon some part of tungsten carbide carbon begins to interact with oxygen and in system the complex Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C carbide is formed. At excess of carbon tungsten carbide remains and BCC-iron is formed. Carrying out process of warming up in vacuum differs from process of warming up in argon on two signs. When carrying out process of warming up in vacuum more carbon is spent for removal of the same amount of oxygen, than at warming up in argon. At the same time at warming up in vacuum the temperature of the active interaction between of carbon and oxygen decreases. The greatest decrease in temperature, on 300 °C, is observed in case of use as the free carbon of sucrose.*

**Keywords:** tungsten carbide, iron oxide, soot, sucrose, mass loss.

1. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы. – М.: Металлургия, 1971. – 392 с.
2. Ekemar S., Lindholm I., Hartzell T. Nickel as a binder in WC-based cemented carbide // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 1982. – 1, N 1. – P. 37–40.
3. Prakash L. A review of the properties of tungsten carbide hardmetals with alternative binder systems // Proc. 13th Int. Plansee Seminar, Reutte, Tirol, 1993. – V. 2. – P. 80–109.

4. Pat. 3384465 USA, CPC C22C29/067, Y10S75/95, IPC C22C29/06. Iron bonded tungsten carbide / M. Humenik, A. Dark, D. Moskowitz. – Publ. 21.05.68.
5. *Moskovitz D., Ford M. J., Humenik M.* High strength tungsten carbides // Int. J. Powder Metall. – 1970. – **6**, N 4. – P. 55–64.
6. *Tracey V. A.* Nickel in hardmetals // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 1992. – **11**, N 3. – P. 137–149.
7. *Чанорова И. Н., Кудрявцева В. И., Вараксина А. В.* Исследование структуры и свойств сплавов системы WC–Fe–Ni. Сб. трудов ВНИИТС, “Твердые сплавы”, 1973. – Вып. 12. – С. 84–91.
8. *Guillermet A. F.* Use of phase-diagram calculations in selecting the composition of Fe–Ni bonded WC tools // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 1987. – **6**, N 1. – P. 24–27.
9. *Deshpande Milind V., Deshpande Mahesh V., Saxena J. P. et al.* Tougher cemented carbide material with iron-rich binder for steel turning and form-grooving // Ibid. – 1997. – **15**. – P. 157–162.
10. *Kursawe S., Potta Ph., Sockela H. G. et al.* On the influence of binder content and binder composition on the mechanical properties of hardmetals // Ibid. – 2001. – **19**. – P. 335–340.
11. *Wittmann B., Schubert W.-D., Lux B.* WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals // Ibid. – 2002. – **20**, N 1. – P. 51–60.
12. *Prakash L. J., Gries B.* WC Hardmetals with iron based binders // Proc. 17th Plansee Seminar: Int. Conf. on High Performance P/M Materials, Reutte, Austria, 25–29 May 2009. – Reutte, Austria: Plansee SE, 2009. – **2**. – P. HM5/1-14.
13. *Schubert W.-D., Fugger M., Wittmann B., Useldinger R.* Aspects of sintering of cemented carbides with Fe-based binders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2015. – **49**. – P. 110–123.
14. *Siemiaszko D., Rosinski M., Michalski A.* Cemented carbides with a non-toxic binder Fe-Mn // Proc. Euro PM2009, Copenhagen, Denmark, 12–14 Okt., 2009. – P. 253–258.
15. *Maccio M. R. and Berns H.* Sintered hardmetals with iron–manganese binder // Powder Metallurgy. – 2012. – **55**, N 2. – P. 101–109.
16. *Karpov M. I., Medved M. V., Gnesin B. A. et al.* Steel–tungsten carbide composites containing 10 to 50 % WC // Proc. 13 Int. Plansee Seminar. – 1993. – **2**. – P. 353–356.
17. *Thümmel F., Gutsfelg Ch.* Sintered steels with high content of hard phases: A new class of wear resistant materials // Powder Metall. Int. – 1991. – **23**, N 5. – P. 285–290.
18. *Gordo E., Oliva A., Torralba J. M.* Development and wear behaviour of high-carbide content iron matrix composites // Proc. Euro PM2002, Lausanne, Switzerland, 7–9 Okt., 2002. – P. 181–186.
19. *Niu L. B., Hojamberdiev M., Xu Y. H.* Preparation of in situ-formed WC/Fe composite on gray cast iron substrate by a centrifugal casting process // J. Mater. Process. Technol. – 2010. – **210**. – P. 1986–1990.
20. *Zhang Z., Chen Y., Zuo L. et al.* The effect of volume fraction of WC particles on wear behavior of in-situ WC/Fe composites by spark plasma sintering // Int. J. Refract. Met. Hard Mat. – 2017. – **69**. – P. 196–208.
21. *Zhang Z. Z., Chen Y.B., Gao K. W. et al.* Tribology characteristics of *ex-situ* and *in-situ* tungsten carbide particles reinforced iron matrix composites produced by spark plasma sintering // J. Alloys Compd. – 2017. – **704**. – P. 260–268.
22. *Li Z. L., Jiang Y. H., Zhou R. et al.* Dry three-body abrasive wear behavior of WC reinforced iron matrix surface composites produced by V-EPC infiltration casting process // Wear. – 2007. – **262**. – P. 649–654.
23. *Lou D., Hellman J., Luhulim D.* Interactions between tungsten carbide (WC) particulates and metal matrix in WC-reinforced composites // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – **340**. – P. 155–162.
24. *Wang J. D., Li L. Q., Tao W.* Crack initiation and propagation behavior of WC particles reinforced Fe-based metal matrix composite produced by laser melting deposition // Opt. Laser Technol. – 2016. – **82**. – P. 170–182.
25. *Huang Z., Ren X., Liu M. et al.* Effect of Cu on the microstructures and properties of WC–6Co cemented carbides fabricated by SPS // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2017. – **62**. – P. 155–160.
26. *Tang S., Liu D., Li P. et al.* Microstructure and mechanical properties of functionally gradient cemented carbides fabricated by microwave heating nitriding sintering // Ibid. – 2016. – **58**. – P. 137–142.

27. *Zhao Z., Hu W.* Synthesis and characterization of chromium carbide nanopowders processed by mechanical alloying assisted microwave heating route // *Ibid.* – 2016. – **58**. – P. 206–210.
28. *Laptiev A., Pakiela Z., Tolochyn O., Brynk T.* Microstructure and mechanical properties of WC–40Co composite obtained by impact sintering in solid state // *J. Alloys Compd.* – 2016. – **687**. – P. 135–142.
29. *Laptiev A., Romelczyk B., Tolochyn O. et al.* Influence of the impact sintering temperature on the structure and properties of samples from the different iron powders // *Adv. Powder Technol.* – 2017. – **28**. – P. 363–374.
30. *Tolochin A. I., Laptiev A. V., Golovkova M. E., Koval'chenko M. S.* Ultrafine high-cobalt VK40 hard alloy. I. Structure and properties // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2008. – **47**. – P. 176–182.
31. *Nolze G.* PowderCell: A mixture between crystal structure visualizer, simulation and refinement tool // *Powder Diffraction: Proc. II Int. School on Powder Diffraction, 2002.* – P. 146–155.
32. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. – Свердловск: Metallurgizdat, 1962. – 672 с.
33. *Antoni-Zdziobek A., Shen J. Y., Durand-Charre M.* About one stable and three metastable eutectic microconstituents in the Fe–W–C system // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2008. – **26**, N 4. – P. 372–382.

Поступила 11.05.17